

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 05 624 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 05 624.7  
㉔ Anmeldetag: 21. 2. 87  
㉕ Offenlegungstag: 1. 9. 88

⑤① Int. Cl. 4:  
**B 01 J 20/18**

B 01 J 2/00  
E 06 B 7/12  
// B 01 J 2/12, 2/14,  
2/20, 2/22

DE 37 05 624 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Puppe, Lothar, Dipl.-Chem. Dr., 5093 Burscheid, DE;  
Messer, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels mit verminderter N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere für den Einsatz in gasgefüllten Isolierglasscheiben, wobei ein Zeolith des Typs 4A mit einem üblichen Bindemittel gemischt und mit einem in Wasser löslichen Kaliumsalz versetzt und granuliert eingestellt wird.

DE 37 05 624 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels mit verminderter  $N_2$ -Adsorption, insbesondere für den Einsatz in gasgefüllten Isolierglasscheiben, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zeolith des Typs 4A mit einem üblichen Bindemittel gemischt und mit einem in Wasser löslichen Kaliumsalz versetzt und granuliert feucht eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kaliumsalz Di-Kaliumhydrogenphosphat verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumsalz in Mengen von 0,05 Mol  $K_2O$  bis 0,3 Mol  $K_2O$ , bezogen auf den  $Al_2O_3$ -Gehalt im Zeolith, eingesetzt wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels, das geeignet ist, Wasserdampf aus dem Raum zwischen den Scheiben von gasgefülltem Mehrscheibenisolierglas zu entfernen, wobei jedoch die anderen Gase nicht adsorbiert werden.

In der modernen Adsorptionstechnik unterscheidet man einerseits großoberflächige Substanzen, welche uneinheitliche Poren, d. h. ein Spektrum von Porendurchmessern aufweisen und andererseits solche, die Poren genau konstanter Abmessungen im Bereich von wenigen Angström-Einheiten besitzen.

Zur ersten Gruppe gehört eine Reihe von klassischen Adsorptionsmitteln wie Aktivkohlen, Kieselgel und Aluminiumoxid.

Die Beladung dieser Adsorptionsmittel mit Adsorbaten verschiedener stofflicher Natur hängt, abgesehen von Temperatur und Partialdruck, im wesentlichen von ihrem Siedepunkt in geringem Maße auch von anderen stofflichen Eigenschaften, z. B. Dipolmoment usw. ab.

Die Adsorptionsmittel der zweiten Gruppe verhalten sich anders. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die kristallinen Alumosilikate (Zeolithe), die Poren konstanter Abmessungen aufweisen, deren Durchmesser je nach Kristallstruktur und Kationenbesetzung im Bereich von etwa 3 bis 10 Angström liegen. Diese Zeolithe können nur Moleküle adsorbieren, deren effektiver Querschnitt kleiner als der Durchmesser der Zeolith-Poren ist. Aus einem Gemisch mit größeren Molekülen werden kleinere ausgesiebt, weshalb für die Zeolithe von McBain bereits 1926 der Begriff "Molekülsiebe" geprägt wurde (Kolloid-Zeitschrift 40 (1926) 4). Ein mit Zeolith A bezeichnetes Molekularsieb wird im großen Umfang in der Adsorptionstechnik zur Intensivtrocknung eingesetzt.

Dieser Zeolith ist in der Lage, die kleinen Wassermoleküle zu adsorbieren; die Moleküle der meisten Lösungsmittel sind dagegen zu sperrig; um in das Porensystem aufgenommen zu werden. Zeolith A adsorbiert daher aus einem Gemisch von Wasserdampf und Lösungsmitteldämpfen die Wassermoleküle selektiv.

Weitporige Zeolithe sind z. B. synthetische, kristalline Zeolithe mit der Struktur des Faujasits, welche in der Regel als Zeolith X und Zeolith Y bezeichnet werden. Wegen der größeren Poren (7 bis 8 Angström) sind diese Zeolithe in der Lage, außer Wasser auch die meisten Lösungsmitteldämpfe zu adsorbieren.

Es ist bekannt, Adsorptionsmittel in Mehrscheibenisolierglas einzusetzen. Diese Adsorptionsmittel sollen Wasserdampf bzw. Lösungsmitteldämpfe aus dem Scheibenzwischenraum entfernen. Bei den gasgefüllten Scheiben ist eine Adsorption der eingesetzten Dämmgase jedoch nicht erwünscht, um die Druckschwankungen möglichst gering zu halten. Als Adsorptionsmittel für Isolierglasscheiben finden Kieselgele, aktive Tonerden (DE-AS 25 38 489) und in neuerer Zeit fast ausschließlich zeolithische Molekularsiebe des Typs 4A oder 3A (DE-AS 25 40 997, DE-AS 25 59 720) sowie Gemische derselben mit Kieselgelen oder Molekularsieben der Zeolithtypen X und Y (DD-PS 83 111) Verwendung. Die letzteren sind bevorzugt für Scheiben geeignet, bei denen lösungsmittelhaltige Kleber eingesetzt werden.

Während bei der Anwendung von Kieselgel oder Tonerden nur geringe Trocknungsgrade und niedrige Adsorptionskapazitäten erreichbar sind, zeigt z. B. das Molekularsieb vom Zeolithtyp 4A beim Einsatz in Isolierglasscheiben, die mit Dämmgasen gefüllt sind, unerwünschte Deflexionserscheinungen. Das heißt durch Adsorption und Desorption des Dämmgases am Molekularsieb treten in Abhängigkeit von der jeweilig herrschenden Außentemperatur bzw. Sonneneinstrahlung Druckschwankungen im Innern der Scheibe auf, die zu Ausbauchungen bzw. Einbauchungen führen können.

Diese Schwierigkeiten lassen sich durch Verwendung eines Zeoliths vom Typ 3A umgehen, der die üblicherweise eingesetzten Dämmgase wie z. B. Argon, Difluordichlormethan, Chlordifluormethan, Schwefelhexafluorid u. a. bzw. Gemischen davon sowie auch Luft nicht adsorbiert. Beim Einsatz von Luft, was weit verbreitet ist, spielt die Adsorption des Stickstoffs eine wesentliche Rolle.

Die in der DD-PS 2 38 243 dargelegte mindere Wasseradsorption für 3A-Zeolith ist unwesentlich und führt nicht zu einer Einschränkung des Einsatzbereiches für 3A-Zeolithe auf dem Isolierglassektor.

In der DE-OS 31 32 379 wird ein Granulat beschrieben, das für in Isoliergläsern eingesetzte übliche Dämmgase keine Adsorptionen aufweist. Hierfür wird ein Natriumzeolith A eingesetzt, der mit einem speziellen Bindemittel vergranuliert und einen aufwendigen Trocken- und Aktivierungsprozeß durchlaufen muß.

3A-Zeolithe werden nach Stand der Technik durch Ionenaustausch mit Kaliumsalzen in wäßrigen Suspensionen aus Natriumzeolith A hergestellt. Hierbei tritt durch den Eintauch der Kaliumionen, die einen Teil der Natriumkationenplätze einnehmen, ab einer Menge von ca. 30% der vorhandenen Kationenplätze eine Porenverengung auf.

Das übliche Verfahren eines Ionenaustausches mit Kaliumsalzen im technischen Maßstab besteht darin, daß eine alkalifrei gewaschene Zeolith A-Suspension (Natriumzeolith A) mit der notwendigen Menge an Kaliumsalzen versetzt und einige Zeit gerührt wird, bis sich das Austauschgleichgewicht eingestellt hat. Anschließend wird

das überschüssige Salz durch Waschen mit salzfreiem Wasser entfernt.

Dies ist ein recht zeitaufwendiges Verfahren.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man ein Adsorptionsmittel für gasgefüllte Isolierglasscheiben dadurch erhält, daß man einer üblichen feuchten Mischung aus Zeolith A in der Natriumform und einem tonmineralischen Bindemittel 3 bis 10 Gew.-% eines in Wasser löslichen Kaliumsalzes beimischt und mindestens eine Verweilzeit von 5 Minuten während der Vermischung einhält. Die Vermischung mit dem Kaliumsalz erfolgt vorzugsweise bereits im granuliefähigen Zustand der Zeolith/Tonmischung, wobei eine Feuchtigkeit der Mischung von 30 bis 45 Gew.-% eingehalten werden sollte. Eine Trockenmischung aus Na Zeolith A, Bindemittel und Kaliumsalz und anschließender Einstellung der Granulierfeuchte ist ebenfalls möglich.

Die Herstellung der granuliefähigen Mischung kann in einem Mischer der handelsüblichen Typen, wie z. B. Mischgranulatoren, Schneckenmischern, Horizontalmischern o. a., erfolgen.

Die Mischzeit sollte 5 Minuten nicht unterschreiten, längere Mischzeiten von ca. 60 Minuten bringen keine Verbesserung in den Adsorptionseigenschaften des Produktes.

Als Tonmineralien für die erfindungsgemäße Herstellung des Isolierglasgranulats sind z. B. Attapulgit, Kaoline, Bentonite, Sepiolite, Ballclays, Fireclays o. ä. geeignet. Weiterhin sind als Bindemittel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ haltige bzw.  $\text{SiO}_2$ haltige Materialien einsetzbar.

Als Kaliumsalze sind alle üblichen, technisch zugänglichen, löslichen Verbindungen des Kaliums, wie z. B. Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat, Kaliumsilicate, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumdihydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Kaliumhydroxid u. a. geeignet. Die Löslichkeit der eingesetzten Kaliumverbindung sollte wenigstens 100 g/l  $\text{H}_2\text{O}$ , bevorzugt 300 g/l  $\text{H}_2\text{O}$  betragen.

Gegenüber dem Stand der Technik läßt sich — ohne vorherigen Ionenaustausch am Natriumzeolith A-Pulver in wäßriger Suspension — ein Zeolith A-Granulat mit verminderter Adsorption für Dämmgase, das in Isolierglasscheiben eingesetzt werden kann, vorteilhaft herstellen, wobei preiswerte Tonmineralien verwendet werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Ionenaustausch in der wäßrigen Suspension mit der zeitaufwendigen Aufarbeitung, die vor allem das Auswaschen der überschüssigen Salzmenge umfaßt, überflüssig. Weiterhin ist es nicht notwendig, wie für den üblichen Ionenaustausch, einen ca. 50%igen Überschuß einzusetzen, um den 3A-Zeolith A mit dem notwendigen Austauschgrad zu erhalten, sondern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die eingesetzte Kaliumsalzmenge vollständig ausgenutzt.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß zur Erreichung der niedrigen Adsorptionswerte eine deutlich niedrigere Menge an  $\text{K}_2\text{O}$ , in Molanteilen gerechnet, auf ein Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Zeolith, notwendig ist, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2$ -Adsorption des Granulats	Granulat
0,3	0,85 NI/g Molekularsieb	Ionenausgetauscht
0,1	0,9 NI/g Molekularsieb	Erfindungsgemäßes Verfahren

In den nachfolgenden Beispielen soll das erfindungsgemäße Verfahren erläutert werden (%-Angaben sind Gew.-%).

#### Beispiel 1

8,8 kg Na Zeolith A-Suspension (Wassergehalt 65%), 4,1 kg Na Zeolith A-Pulver (Glühverlust, 1 h 1000°C, 20%) werden mit 1,27 kg Bentonit und 0,4 kg Di-Kaliumhydrogenphosphat 15 Minuten in einem Mischer intensiv gemischt. Anschließend wird die feuchte Mischung zu Stäbchen mit 1 mm Durchmesser verpreßt und die Stäbchen zu einem runden Granulat umgeformt. Man erhält so ein staubfreies und abriebarmes Granulat.

Die Bruchfestigkeit der Fraktion 1,0 bis 1,6 mm liegt bei 17,1 N und der Abrieb unterhalb 0,05%. Die Wasseradsorption liegt bei 13,3 mbar bei 19,3 g/100 g Adsorbens und bei 6,5 mbar bei 17,5 g/100 g Adsorbens. Die  $\text{N}_2$ -Adsorption liegt bei 0,9 NI/g Granulat.

#### Beispiele 2 bis 5

Entsprechend Beispiel 1 werden verschiedene Kaliumsalze unter eine Tonbindemittel/Zeolith A-Mischung gemischt. Die Adsorptionsuntersuchungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Als Tonbindemittel wurde wie im Beispiel 1 ein Tonmineral verwendet. Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Adsorptionswerte sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Salz	Nl N <sub>2</sub> /kg
Beispiel		
2	KCl	1,1
3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,3
4	KNO <sub>3</sub>	1,3
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,6
Vergl.-Beispiel		
6	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,0

## Vergleichsbeispiel 6

Entsprechend dem Beispiel 1 wird K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in einer Menge von 0,1 K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (berechnet auf den wasserfreien Zeolithanteil) mit einer Ton/Zeolith A-Mischung vermengt und entsprechend vorgranuliert. Man erkennt, daß bei nicht ausreichender Löslichkeit des Kaliumsalzes eine höhere N<sub>2</sub>-Adsorption zu erwarten ist.

**Process for producing an adsorbent**

**Veröffentlichungsnummer** DE3705624  
**Veröffentlichungsdatum:** 1988-09-01  
**Erfinder** PUPPE LOTHAR DIPL CHEM DR (DE); MESSER DIETER DIPL CHEM DR (DE)  
**Anmelder:** BAYER AG (DE)  
**Klassifikation:**  
- **Internationale:** B01J20/18; B01J2/00; E06B7/12; B01J2/12; B01J2/14; B01J2/20; B01J2/22  
- **Europäische:** B01J20/18B; E06B3/677  
**Anmeldenummer:** DE19873705624 19870221  
**Prioritätsnummer(n):** DE19873705624 19870221

**Report a data error here**

**Zusammenfassung von DE3705624**

The present invention relates to a process for producing an adsorbent having decreased N<sub>2</sub> adsorption, in particular for use in gas-filled insulating glass panes, a zeolite of type 4A being mixed with a conventional binder and a water-soluble potassium salt being added and the mixture being adjusted to granulation moistness.

Daten sind von der [esp@cenet](mailto:esp@cenet) Datenbank verfügbar - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**